

apparatus, electric automobiles and gasoline automobiles as well as a battery for electric power storage.

1/7/4

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01545473

# ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY

#4  
PUB. NO.: 60-023973 [JP 60023973 A]  
PUBLISHED: February 06, 1985 (19850206)  
INVENTOR(s): YOSHIMITSU KAZUMI  
KAJITA KOZO  
MANABE TOSHIKATSU  
APPLICANT(s): HITACHI MAXELL LTD [000581] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 58-130102 [JP 83130102]  
FILED: July 15, 1983 (19830715)

## ABSTRACT

PURPOSE: To provide an organic electrolyte battery having excellent heavy-load characteristic, low-temperature characteristic and preservation stability by using a phosphoric triester as an electrolyte solvent.

CONSTITUTION: Either a phosphoric triester along or mixture of two or more phosphoric triesters can be used as an electrolyte solvent in an organic electrolyte battery. Compounds such as  $(CH_3)_3P=O$ ,  $(C_2H_5)_3P=O$ ,  $(C_3H_7)_3P=O$ ,  $(C_4H_9)_3P=O$ ,  $(C_8H_{17})_3P=O$ ,  $(ClCH_2)_3P=O$ ,  $(C_2H_5)_2CHCH_2P=O$ ,  $(C_3H_7)_2CHCH_2P=O$ ,  $(C_4H_9)_2CHCH_2P=O$ ,  $(C_8H_{17})_2CHCH_2P=O$ ,  $(C_2H_5)_2C(C_2H_5)CH_2P=O$ ,  $(C_3H_7)_2C(C_2H_5)CH_2P=O$ ,  $(C_4H_9)_2C(C_2H_5)CH_2P=O$  and  $(CH_3)_3C(C_2H_5)CH_2P=O$  are listed as phosphoric triesters. By using such phosphoric triesters as electrolyte solvents, decomposition of a super-acid-system electrolyte such as  $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiAsF_6$  or  $LiSbF_6$  is suppressed increasing the stability of electrolyte thereby improving the storage stability of the battery. In such a battery, the characteristics of the super-acid-system electrolyte such as a high solubility in the solvent, a high conductivity and a higher stability than that of a perchlorate system compound can effectively be exhibited.

1/7/5

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01268678

\*\*Image available\*\*

# BATTERY

#3  
PUB. NO.: 58-206078 [JP 58206078 A]  
PUBLISHED: December 01, 1983 (19831201)  
INVENTOR(s): SHISHIKURA RIICHI  
SAWADA YOSHIMITSU  
NAKAMURA HIDENORI  
KOBAYASHI MASAO  
APPLICANT(s): SHOWA DENKO KK [000200] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)  
HITACHI LTD [000510] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 57-088765 [JP 8288765]  
FILED: May 27, 1982 (19820527)

## ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a battery with high energy density, high charge and discharge efficiency, long cycle life span, good flatness of voltage, small self discharge rate, and easy light weight and compactness by using a

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-23973

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>H 01 M 6/16  
10/40

識別記号

庁内整理番号  
7239-5H  
8424-5H

⑬ 公開 昭和60年(1985)2月6日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

## ⑭ 有機電解質電池

⑯ 特 願 昭58-130102

⑰ 出 願 昭58(1983)7月15日

⑱ 発 明 者 由光一三

茨木市丑寅一丁目1番88号日立  
マクセル株式会社内

⑲ 発 明 者 梶田耕三

⑳ 発 明 者 真辺俊勝

茨木市丑寅一丁目1番88号日立  
マクセル株式会社内

㉑ 出 願 人 日立マクセル株式会社

茨木市丑寅1丁目1番88号

㉒ 代 理 人 弁理士 三輪鉄雄

## 明 細 書

## 1 発明の名称

有機電解質電池

## 2 特許請求の範囲

(1) リチウムまたはリチウム合金を負極活物質とする有機電解質電池において、電解質としてリチウム塩を用い、電解液溶媒として炭酸トリエステルを用いたことを特徴とする有機電解質電池。

(2) リチウム塩が  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$  または  $\text{LiBF}_4$  である特許請求の範囲第1項記載の有機電解質電池。

(3) 炭酸トリエステルが  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_3\text{P}=\text{O}$  または  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$  である特許請求の範囲第1項または第2項記載の有機電解質電池。

## 3 発明の詳細な説明

本発明は有機電解質電池の改良に係り、炭酸トリエステルを電解液溶媒に用いることにより、重

負荷特性、低温特性および貯蔵安定性の優れた有機電解質電池を提供することを目的とする。

従来、リチウムまたはリチウム合金を負極活物質とする有機電解質二次電池の電解液としては、過塩素酸リチウムをプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒に溶解したもの、過塩素酸リチウムを1,3-ジオキソランと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒に溶解したもの、過塩素酸リチウムをγ-ブチロラクトンと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒に溶解したもの、あるいは  $\text{LiBF}_4$  をγ-ブチロラクトンと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒に溶解したものなどが使用されていた。また  $\text{LiPF}_6$  を1,3-ジオキソランと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒に溶解したもの、 $\text{LiPF}_6$  を4-メチル-1,3-ジオキソランと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒に溶解したもの、さらには  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  を1,3-ジオキソランと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒に溶解したものなども電解液として検討されているが、これらは重負

荷特性、低温特性、熱安定性、安全性の面などで問題があり、必ずしも満足すべきものとはいえなかった。

本発明者らは、そのような事情に鑑み種々研究を重ねた結果、リチウムまたはリチウム合金を負極活物質とする有機電解質電池において、電解質としてリチウム塩を用い、電解液溶媒として磷酸トリエステルを用いるときは、重負荷特性、低温特性、貯蔵安定性の優れた有機電解質電池が得られることを見出し、本発明を完成するにいたった。

本発明において、電解質として用いるリチウム塩としては、たとえば  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiB}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3\text{CH}_3$ 、 $\text{LiB}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_4$  などがあげられる。

磷酸トリエステルとしては、たとえば  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、

$(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{Cl}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}=\text{O}$  などがあげられ、これらは単独または2種以上混合して用いることができる。特に、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$  などが入手容易であり好まれる。これらの磷酸トリエステルを電解液溶媒として用いるときは、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$  などの超酸系電解質の分解が抑制され、電解液の安定性が増加して電池の貯蔵安定性が向上し、これら超酸系電解質の有する溶媒への良好な溶解性、高電導性、過塩素酸系のものに比べての高い安全性などの特性を有効に発揮させることができるので、これら超酸系電解質の使用に際して特に効果が大きい。

上記磷酸トリエステルはそれのみで電解液溶媒として用いることができるが、他の有機溶媒と混

合して用いることもできる。その際の他の有機溶媒としては、たとえば1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン、4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン、2-メチル-1,3-ジオキソラン、2,4-ジメチル-1,3-ジオキソランなどがあげられる。そして磷酸トリエステルとこれらの有機溶媒との混合比としては、電解質の濃度にもよるが、混合溶媒中磷酸トリエステルが5容量%以上とするのが好ましい。

電解液は前記電解質としてのリチウム塩を磷酸トリエステルまたは磷酸トリエステルと他の有機溶媒との混合溶媒に溶解させることによって調製されるが、この電解液中リチウム塩の濃度は0.1～3.0モル/lとするのが好ましい。

本発明の有機電解質電池において負極活物質としては、リチウム、リチウムとたとえばアルミニ

ウム、水銀、亜鉛、カドミウムなどとのリチウム合金が用いられ、正極活物質としては、たとえば二硫化チタン、二硫化鉄、硫化第一鉄、硫化第二鉄などの硫化鉄、二酸化マンガン、 $(\text{CF})_x$ 、 $(\text{C}_2\text{F})_x$  などのフッ化炭素類、二硫化ニオブ、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$  などが用いられる。

次に実施例をあげて本発明を説明する。

#### 実施例1

$\text{LiPF}_6$  を  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$  と4-メチル-1,3-ジオキソランとの容量比が30:70の混合溶媒に1.5モル/lの割合で溶解して有機電解質よりなる電解液を調製し、この電解液を用いてボタン形電池を製造した。電池構成は、負極がリチウム金属、正極が二硫化チタンを正極活物質とする二硫化チタン合剤で、セパレータには微孔性ポリプロピレンフィルムとポリプロピレン不織布を積み重ねて用いた。なおセパレータは微孔性ポリプロピレンフィルムをリチウム負極に対向するように配置した。

#### 実施例2

電解液溶媒を  $(C_2H_5O)_3P=O$  と 4-メチル-1,3-ジオキソランとの容量比が30:70の混合溶媒に代えたほかは実施例1と同様にしてボタン形電池を製造した。

#### 実施例3

電解液溶媒を  $(C_4H_9O)_3P=O$  とプロピレンカーボネートとの容量比が30:70の混合溶媒に代えたほかは実施例1と同様にしてボタン形電池を製造した。

#### 実施例4

電解液溶媒を  $(C_8H_{17}O)_3P=O$  と 1,2-ジメトキシエタンとの容量比が50:50との混合溶媒に代えたほかは実施例1と同様にしてボタン形電池を製造した。

#### 実施例5

電解液溶媒として  $(ClCH_2CH_2O)_3P=O$  と 1,2-ジメトキシエタンとの容量比が50:50の混合溶媒に代えたほかは実施例1と同様にしてボタン形電池を製造した。

#### 実施例6

電解液溶媒として  $(C_2H_5O)_3P=O$  を単独で用いたほかは実施例1と同様にしてボタン形電池を製造した。

#### 比較例1

電解液溶媒としてプロピレンカーボネートと 1,2-ジメトキシエタンとの容量比が70:30の混合溶媒を用いたほかは実施例1と同様にしてボタン形電池を製造した。

上記のようにして得られた実施例1～6および比較例1の電池の初度および60℃で40日間貯蔵後の  $1kHz$  インピーダンスを測定した結果を第1表に示す。また、それらの電池の0℃および-20℃の閉路電圧 ( $2k\Omega$  で5秒間放電後に測定) を調べた結果を第2表に示す。

第 1 表

電池	初度	60℃×40日間貯蔵後
実施例1	26.2 $\Omega$	33.5 $\Omega$
実施例2	24.7 $\Omega$	31.2 $\Omega$
実施例3	33.9 $\Omega$	41.4 $\Omega$
実施例4	36.5 $\Omega$	42.0 $\Omega$
実施例5	40.3 $\Omega$	47.4 $\Omega$
実施例6	39.8 $\Omega$	46.7 $\Omega$
比較例1	31.2 $\Omega$	234 $\Omega$

第 2 表

電池	0℃	-20℃
実施例1	2.358 V	2.218 V
実施例2	2.384 V	2.292 V
実施例3	2.297 V	2.147 V
実施例4	2.315 V	2.241 V
実施例5	2.310 V	2.196 V
実施例6	2.304 V	2.215 V
比較例1	2.284 V	2.061 V

第1表に示すように、実施例1～6の電池は比較例1の電池に比べて貯蔵による内部抵抗増加が少なく、また第2表に示すように低温重負荷特性がすぐれている。